

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-48363

(43) 公開日 平成7年(1995)2月21日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 311/96				
491/107		7019-4C		
C 0 9 K 9/02		B 7188-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平5-192496

(22) 出願日 平成5年(1993)8月3日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 中村 正孝

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 森 与一

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 谷口 孝

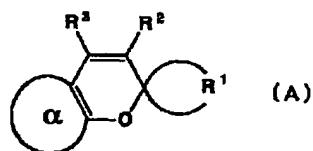
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 フォトクロミック材料

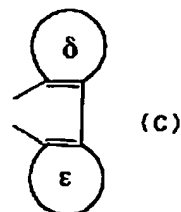
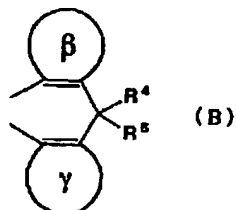
(57) 【要約】

【構成】 次の一般式 (A)

【化1】



*



から選ばれるいずれかの置換基を表す。〔式 (B) および (C) 中、R⁴ および R⁵ は、水素、ヒドロキシル基、炭素数 1~20 のアルコキシ基などを表す。β 環、γ 環、δ 環および ε 環は、炭素数 5~22 の芳香族環を

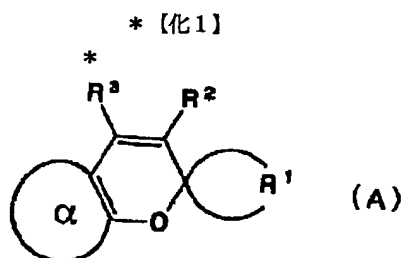
*で示される化合物からなることを特徴とするフォトクロミック材料。〔式 (A) 中、R² および R³ は、水素、炭素数 1~20 のアルキル基などを表す。α 環は、ピラン環に縮環した炭素数 5~22 の芳香族環を表す。R¹ は、下記式 (B) および (C) 〔化 2〕

表す。〕〕

【効果】 低価格の原料から合成でき、その他の製造コストも低いために安価なクロメン系フォトクロミック材料を提供できた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の一般式 (A)

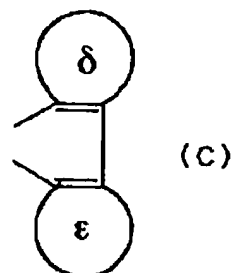
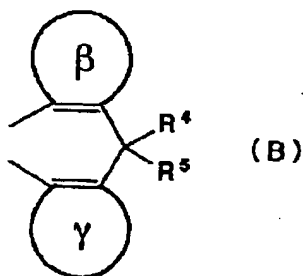


で示される化合物からなることを特徴とするフォトクロミック材料。【式 (A) 中、R² および R³ は、水素、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 7～20 のアラルキル基、炭素数 6～19 のアリール基および炭素数 0～※

※10 のアミノ基から選ばれた置換基を表す。α環は、ピラン環に縮環した炭素数 5～22 の芳香族環を表す。

R¹ は、下記式 (B) および (C)

【化2】



から選ばれるいずれかの置換基を表す。【式 (B) および (C) 中、R⁴ および R⁵ は、水素、ヒドロキシル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 7～15 のアラルコキシ基、炭素数 6～14 のアリーロキシ基、炭素数 1～20 のアシルオキシ基、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 7～15 のアラルキル基、炭素数 6～14 のアリール基、ハロ基、カルボキシル基、炭素数 2～20 のアルコシカルボニル基、炭素数 8～20 のアラルコシカルボニル基、炭素数 7～20 のアリーロキシカルボニル基、炭素数 1～20 のカルバモイル基、炭素数 1～20 のカルバモイルオキシ基、炭素数 1～20 のアシル基、炭素数 0～10 のアミノ基およびニトロ基から選ばれた置換基を表す。β環、γ環、δ環およびε環は、炭素数 5～22 の芳香族環を表す。】

【請求項2】 α環がベンゼン環、ナフタレン環およびフェナントレン環から選ばれ、なおかつβ環、γ環、δ環およびε環がベンゼン環であることを特徴とする請求項1記載のフォトクロミック材料。

【発明の詳細な説明】

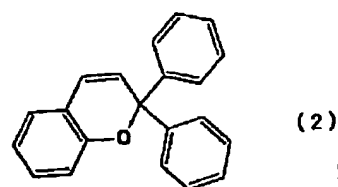
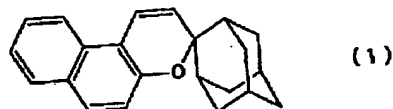
【0001】

【産業上の利用分野】本発明はフォトクロミック材料に関するものであり、該フォトクロミック材料は特に印刷、光学機器、記録材料、調光材料、衣料、装飾用の材料、光素子として好適に用いられる。

【0002】

【従来の技術】従来、フォトクロミック材料として多くの化合物が知られている。例えば、特開昭63-66178号公報および米国特許3567605号には、それぞれ下記式 (1) および (2)

【化3】



のクロメン系フォトクロミック材料が示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のクロメン系フォトクロミック材料は高価であった。その原因は、例えば式 (1) の材料の場合は高価なアダマンタン誘導体を原料を使用するためであり、また例えば式 (2) の材料の場合は精製コストが高いためであった。

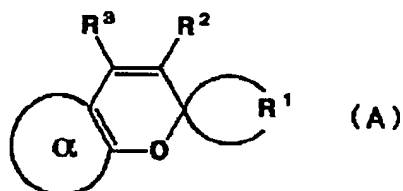
【0004】本発明は、低価格の原料から合成でき、その他の製造コストも低いために安価なクロメン系フォトクロミック材料を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】かかる課題を解決するために、本発明のフォトクロミック材料は、下記の構成を有する。

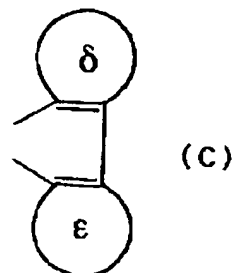
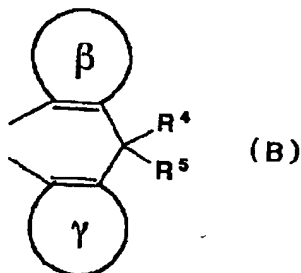
【0006】「次の一般式 (A)

【化4】



で示される化合物からなることを特徴とするフォトクロミック材料。

*



から選ばれるいずれかの置換基を表す。

【0010】式(B)および(C)中、R⁴ および R⁵ は、水素、ヒドロキシ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数7~15のアラルコキシ基、炭素数6~14のアリーロキシ基、炭素数1~20のアシルオキシ基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数7~15のアラルキル基、炭素数6~14のアリール基、ハロ基、カルボキシ基、炭素数2~20のアルコキシカルボニル基、炭素数8~20のアラルコキシカルボニル基、炭素数7~20のアリーロキシカルボニル基、炭素数1~20のカルバモイル基、炭素数1~20のカルバモイルオキシ基、炭素数1~20のアシル基、炭素数0~10の

【0011】β環、γ環、δ環およびε環は、炭素数5~22の芳香族環を表す。】式(A)中、R² および R³ は、水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数7~20のアラルキル基、炭素数6~19のアリール

*【0007】式(A)中、R² および R³ は、水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数7~20のアラルキル基、炭素数6~19のアリール基および炭素数0~10のアミノ基から選ばれた置換基を表す。

【0008】α環は、ピラン環に縮環した炭素数5~22の芳香族環を表す。

【0009】R¹ は、下記式(B)および(C)

【化5】

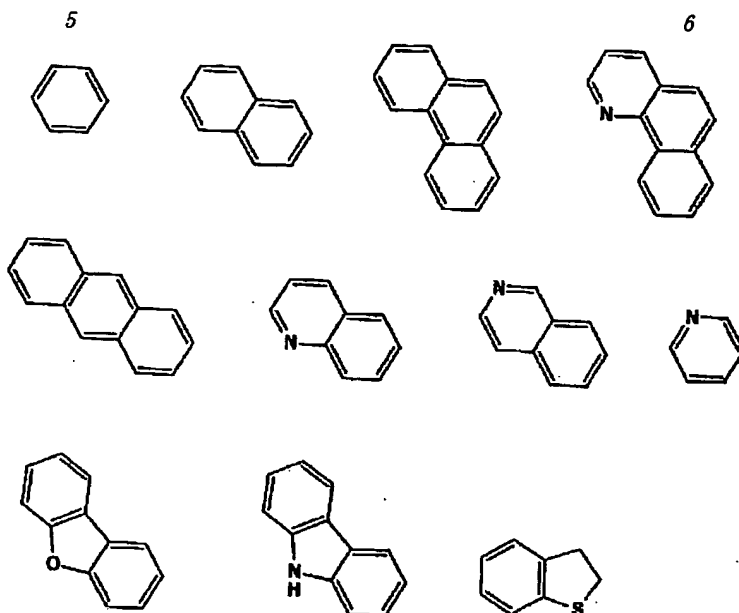
基および炭素数0~10のアミノ基から選ばれた置換基を表すが、その具体的な例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、オクタデシル基、イコシル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などのアルキル基；ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基などのアラルキル基；フェニル基、ナフチル基などのアリール基；アミノ基、ピペリジノ基、1-ピロリジル基、モルホリノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのアミノ基などが挙げられる。

【0012】α環は、ピラン環に縮環した炭素数5~22の芳香族環を表すが、その具体的な例としては、下記式に示すような芳香族環を挙げることができる。

【0013】

【化6】

(4)

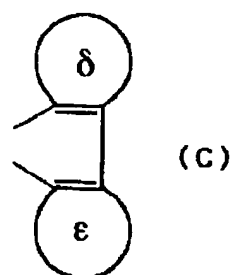
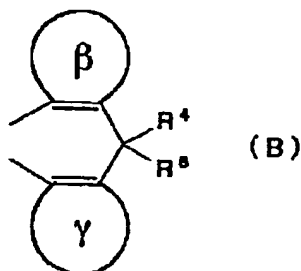


これらの芳香族環は、各環が有する辺のうち、どの辺をピラン環と共有していてもよい。これらのうちでベンゼン環、ナフタレン環およびフェナントレン環は、対応す*20

*原料が安価に入手できるという点で好ましい。

【0014】 R^1 は、下記式 (B) および (C)

【化7】



で表わされるいずれかの置換基を表わす。

【0015】式 (B) および (C) 中、 R^4 、 R^5 は、水素、ヒドロキシル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数7~15のアラルコキシ基、炭素数6~14のアリーロキシ基、炭素数1~20のアシルオキシ基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数7~15のアラルキル基、炭素数6~14のアリール基、ハロ基、カルボキシル基、炭素数2~20のアルコキシカルボニル基、炭素数8~20のアラルコキシカルボニル基、炭素数7~20のアリーロキシカルボニル基、炭素数1~20のカルバモイル基、炭素数1~20のカルバモイルオキシ基、炭素数1~20のアシル基、炭素数0~10のアミノ基およびニトロ基から選ばれた置換基を表すが、その具体的な例としては、水素；ヒドロキシル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ヘキシロキシ基、オクタデシロキシ基、イコシロキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基、ビニルオキシ基、アリルオキシ基、グリシジルオキシ基などのアルコキシ基；ベンジロキシ基、フェネチロキシ基、ナフチルメチロキシ基などのアラルコキシ基；フェノキシ基、ナフチロキシ基などのアリーロキシ基；ホルミルオキシ基、アセトキシ基、プロ

30 ビオニルオキシ基、パレリルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、ラウロイルオキシ基、パルミトイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、シクロヘキサンカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ニコチノイルオキシ基、アニソイルオキシ基、ペラトロイルオキシ基、ナフトイルオキシ基、(メタ) アクリロイルオキシ基などのアシルオキシ基；メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、オクチル基、オクタデシル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、2-エチルヘキシル基、ビニル基、アリル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などのアルキル基；ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基などのアラルキル基；フェニル基、ナフチル基などのアリール基；フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロ基；カルボキシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ヘキシロキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ビニルオキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル) オキシカルボニル基、グリシジルオキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基；ベンジロキシカルボニル基、フェネチ

7

ロキシカルボニル基などのアラルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基、ナフチロキシカルボニル基などのアリーロキシカルボニル基；カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N-エチルカルバモイル基、N-プロピルカルバモイル基、N-ヘキシルカルバモイル基、N-ベンジルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基などのカルバモイル基；カルバモイルオキシ基、N-メチルカルバモイルオキシ基、N-エチルカルバモイルオキシ基、N-プロピルカルバモイルオキシ基、N-ヘキシルカルバモイルオキシ基、N-オクタデシルカルバモイルオキシ基、N-イソプロピルカルバモイルオキシ基、N-ベンジルカルバモイルオキシ基、N-フェニルカルバモイルオキシ基、N-ナフチルカルバモイルオキシ基、N-メタクリロイルカルバモイルオキシ*

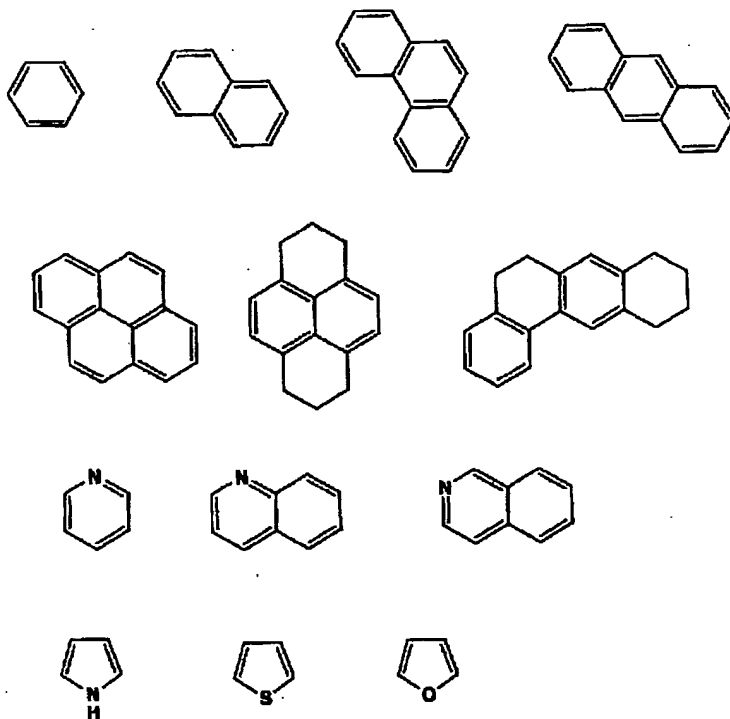
8

*シ基、N-（メタクリロイルオキシエチル）カルバモイルオキシ基などのカルバモイルオキシ基；ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、（メタ）アクリロイル基などのアシル基；アミノ基、ピペリジノ基、1-ピロリジル基、モルホリノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのアミノ基；ニトロ基などを挙げることができる。

【0016】β環、γ環、δ環およびε環は、炭素数5～22の芳香族環を表わすが、その具体的な例としては、下記式に示すような芳香族環を挙げることができる。

【0017】

【化8】

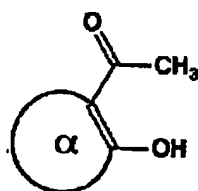


これらのうちでベンゼン環は、対応する原料が安価に入手できるという点で好ましい。

【0018】α環、β環、γ環、δ環およびε環は置換されていてもよい。これらの環が置換されている場合、その置換基は前述のR⁴、R⁵と同様の置換基から選ばれ、その具体例も前述のR⁴、R⁵の具体例と同様のものが挙げられる。これらの環は複数の置換基によって置換されていてもよく、その場合は複数種類の置換基が同時に置換していてもよい。

【0019】本発明の一般式（A）で表わされる化合物の製造方法としては、多くの方法が適用できるが、そのうちの1つとしては、下記一般式（3）

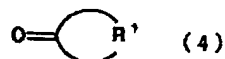
【化9】



(3)

で表される化合物と、下記一般式（4）

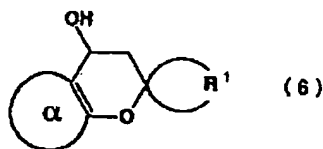
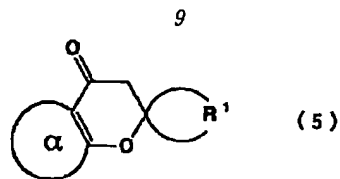
【化10】



(4)

【式中、R¹は、一般式（A）中と同様の置換基を表す。】で表わされる化合物とを塩基性物質存在下で脱水縮合反応させて、下記一般式（5）

【化11】



* [式中、R¹ は、一般式 (A) 中と同様の置換基を表す。] で表される化合物を得、次にこの化合物と還元剤とを反応させて、下記一般式 (6) 【化12】

*

〔式中、R¹ は、一般式 (A) 中と同様の置換基を表す。〕で表される化合物を得、さらに脱水を行って、一般式 (A) [ただし式中、R² および R³ は水素を表す。] で表される化合物を得る方法が挙げられる。

【0020】一般式 (A) において R² または R³ が水素以外の置換基を表わす場合、その製造方法の一例としては、前記一般式 (5) の化合物に、グリニヤール試薬やハロゲン化アルキル (ハロゲン化アルキル) / 塩基性物質などの適当な試薬を作用させ、その後上記に準じた操作を行う方法が挙げられる。

【0021】本発明のフォトクロミック材料は、溶液、無機材料、ポリマーなどに分散して用いることができる。その場合のポリマーの具体例としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどのアクリル系ポリマー；ポリスチレン、ポリジビニルベンゼン、ポリ (α-メチルスチレン)、などのポリスチレン系ポリマー；ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのポリオレフィン系ポリマー；ビスフェノールAのビスグリシジルエーテル (共) 重合体などのエポキシポリマー；有機重合性官能基を有するシラン系化合物の (共) 重合体；有機重合性官能基を有するスピロオキサジン系化合物の (共) 重合体；有機重合性官能基を有するスピロピラン系化合物の (共) 重合体などが挙げられる。

【0022】本発明のフォトクロミック材料をポリマー中に分散して用いる場合、本発明のフォトクロミック材料の含有量は、目的および使用方法などによって決められるべきものであるが、視覚に対する感度という観点からは、ポリマーに対し 0.01~20 重量% が好ましい。

【0023】本発明のフォトクロミック材料は、他のフォトクロミック材料といっしょに用いても良い。その場合、他のフォトクロミック材料としては、特に制限なく全ての種類のフォトクロミック材料が利用可能であるが、その中でも好ましい例としてはスピロオキサジン系フォトクロミック材料、スピロピラン系フォトクロミ

ック材料、ジアリールエテン系フォトクロミック材料、フルギド系フォトクロミック材料、クロメン系フォトクロミック材料、ハロゲン化銀系フォトクロミック材料などを挙げる事ができる。

【0024】また一般式 (I) の化合物は重合可能な置換基を有していてもよい。

【0025】本発明のフォトクロミック材料が重合可能な置換基を有する場合は、単独で重合して、あるいは他の重合性化合物と共重合して用いることができる。生成するフォトクロミックポリマーの溶解性が大きい点、また高重合度のポリマーが得られやすい点、重合可能な置換基を有するフォトクロミック材料の使用量が少なくすむ経済性からは、他の重合性化合物と共重合して用いることが好ましい。

【0026】単独で重合して、あるいは他の重合性化合物と共重合して用いた場合は耐溶性、耐薬品性などが向上する。

【0027】本発明のフォトクロミック材料が重合可能な置換基を有する場合、本発明のフォトクロミック材料と共重合させる他の重合性化合物としては、重合可能な置換基を有する化合物であればよく、また多官能であってもよいが、その具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エチレングリコールジメタクリレートなどのアクリル系モノマー；スチレン、ジビニルベンゼン、α-メチルスチレンなどのスチレン系モノマー；酢酸ビニル系モノマー；エチレン、プロピレン、ブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのオレフィン系モノマー；有機重合性官能基を有するシラン系化合物；有機重合性官能基を有するスピロオキサジン系化合物；有機重合性官能基を有するスピロピラン系化合物；有機重合性官能基を有するジアリールエテン系フォトクロミック材料；有機重合性官能基を有するフルギド系フォトクロミック材料；有機重合性官能基を有するクロメン系フォトクロミック材料などが挙げられる。

【0028】本発明のフォトクロミック材料が重合可能な置換基を有する場合、本発明のフォトクロミック材料および他の重合性化合物は、複数種類をいっしょに共重合して用いても良い。

【0029】また本発明のフォトクロミック材料が重合可能な置換基を有する場合、本発明のフォトクロミック材料を単独または共重合して得られる複数種類のフォトクロミックポリマーを混合して用いても良い。

【0030】本発明のフォトクロミック材料が重合可能な置換基を有し、他の重合性化合物と共重合して用いる場合、本発明のフォトクロミック材料の含有量は、目的および使用方法などによって決められるべきものであるが、視覚に対する感度という観点からは、他の樹脂重量の0.01~20重量%が好ましい。

【0031】本発明のフォトクロミック材料をポリマー中に分散した材料、もしくは本発明のフォトクロミック材料を単独または共重合して得られるフォトクロミックポリマーは、コーティング法や各種印刷手法を適用することによって、種々の基板上の一部あるいは全部に形成することが可能である。またコーティング法としては種々の手法、例えばディップコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法、バーコーティング法などが採用できる。

【0032】また本発明のフォトクロミック材料をポリマー中に分散した材料、もしくは本発明のフォトクロミック材料を単独または共重合して得られるフォトクロミックポリマーは、バルクの成形体としてもフィルムとしても用いることができる。

【0033】また本発明のフォトクロミック材料の繰返し耐久性を向上させる見地から、使用時に酸素や水を遮断することが特に有効である。更に、耐久性を向上させる目的から公知の添加剤、例えばニッケル塩に代表される一重項酸素クエンチャー、ニトロキシラジカル化合物、ヒンダードアミン系化合物またはそのポリマーで代表される酸化防止剤、紫外線吸収剤、三重項消光剤などが使用可能である。

【0034】本発明のフォトクロミック材料の用途とし*

*ては、インキ、印刷物、サングラスレンズ、各種ゴーグル、保護メガネレンズ、カメラの調光フィルター、ヘルメットシールド、光で書込を行なう記録材料、表示、消去を繰り返し行なうことが可能な表示材料、フロントガラス、サンルーフなどの自動車用ウィンドー、カーテン、窓用ブラインド、調光フィルム、調光合わせガラス、光量の変化を屈折率、電気抵抗、吸光度などの変化に変換する光素子、衣服、玩具、化粧品、筆記具などが好適な例として挙げられる。

10 【0035】

【実施例】次に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

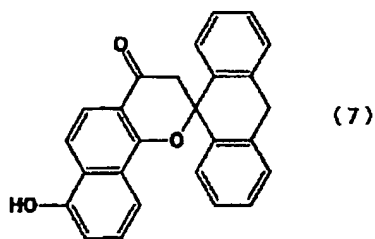
実施例1

【1】 1, 5-ジアセトキシナフタレン (20.0 g)、塩化アルミニウム (30.0 g) およびトルエン (200 ml) を混合し、窒素気流下、撹拌しながら、30分間加熱還流を行った。放冷後、水 (400 ml) を加えた後、ロータリーバキュームエバポレーターを用いてトルエンを留去した。析出してきた不溶分を濾集し、減圧乾燥した。再結晶法 (酢酸エチル溶媒) により精製し、1', 5'-ジヒドロキシ-2'-アセトナフ

20

トンを得た。
【0036】【2】 1', 5'-ジヒドロキシ-2'-アセトナフトン (7.0 g)、アントロン (7.0 g) およびピロリジン (8 ml) をトルエン (150 ml) に溶解した後、Dean-Stark法により水を除去しながら、3時間加熱還流した。反応後、ロータリーバキュームエバポレーターを用いて溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒; 酢酸エチル/ヘキサン混合溶媒) により精製し、下記式 (7)

【化13】



(7)

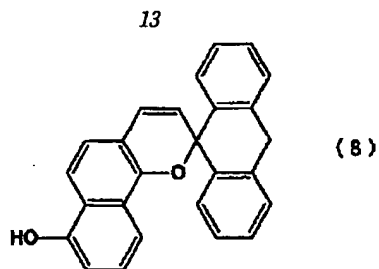
の化合物を得た。

【0037】【3】 式 (7) の化合物 (1.0 g) を 2-プロパノール (200 ml) に溶解し、さらに水素化ほう素ナトリウム (1.0 g) を加えて、6時間加熱還流した。放冷後、水 (100 ml) を加え、酢酸エチルで抽出を行った。抽出液に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水を行った後、濾過により硫酸ナトリウムを除いた。ロータリーバキュームエバポレーターを用いて濾液から溶媒を留去した。これに氷酢酸 (100 ml) を加え、2.5時間加熱還流を行った。ロータリーバキュー

50

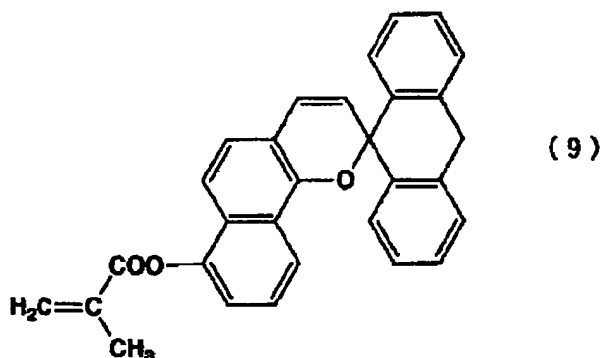
ムエバポレーターを用いて酢酸を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒; 酢酸エチル/ヘキサン混合溶媒) により精製し、下記式 (8)

【化14】



の化合物を得た。

【0038】 [4] 式(8)の化合物(500mg)、トリエチルアミン(150mg)、塩化メチレン*10 【化15】



の化合物を得た。

【0039】 [5] 分析結果

式(9)の化合物の元素分析結果を下記する。

【0040】・元素分析値：(C₃₀H₂₂O₃として)

理論値：C(83.7)、H(5.2)(%)

実測値：C(83.7)、H(5.2)(%)

・¹H-NMR：(測定機器：日立90MHz、測定溶媒；CDCl₃)

5.5ppm~8.5ppm付近(17H)、4.0ppm付近(2H)、2.1ppm付近(3H)

【6】 応用例

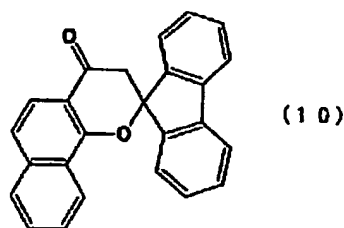
式(9)の化合物(3重量部)、ブチルメタクリレート(27重量部)、アゾビスイソブチロニトリル(0.5重量部)およびトルエン(70重量部)をガラス製のアンプルに入れ、凍結脱気により酸素を除いた。アンプルを封管後、80℃に加熱して、7時間重合させてフォトクロミックポリマーの溶液を得た。このフォトクロミックポリマーの溶液をスライドガラス上に塗布したのち、100℃で2時間乾燥して溶媒を除去した。得られたフィルムに日光を照射したところ、黄色に着色した。該フィルムは室内光下に放置すると消色した。この変化は何度でも繰返すことが可能であった。

【0041】 実施例2

【1】 1'-ヒドロキシ-2'-アセトナフトン(7.0g)、9-フルオレノン(7.0g)およびピロリジン(8ml)をトルエン(150ml)に溶解した後、Dean-Stark法により水を除去しながら

* (70ml) およびアセトン(3ml)よりなる溶液を氷冷し、攪拌しているところへ、メタクリロイルクロリド(200mg)および塩化メチレン(20ml)よりなる溶液を10分間かけて滴下した。滴下終了後、氷冷下30分間攪拌を続け、さらに室温で30分間攪拌を行った。ロータリーバキュームエバポレーターを用いて溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒；酢酸エチル/ヘキサン混合溶媒)を用いて精製し、下記式(9)

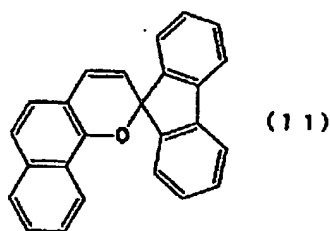
ら、3時間加熱還流した。反応後、ロータリーバキュームエバポレーターを用いて溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒；酢酸エチル/ヘキサン混合溶媒)により精製し、下記式(10) 【化16】



の化合物を得た。

【0042】 [2] 式(10)の化合物(1.0g)を2-プロパノール(200ml)に溶解し、さらに水素化ほう素ナトリウム(1.0g)を加えて、6時間加熱還流した。放冷後、水(100ml)を加え、酢酸エチルで抽出を行った。抽出液に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水を行った後、濾過により硫酸ナトリウムを除いた。ロータリーバキュームエバポレーターを用いて濾液から溶媒を留去した。これに氷酢酸(100ml)を加え、2.5時間加熱還流を行った。ロータリーバキュームエバポレーターを用いて酢酸を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒；酢酸エチル/ヘキサン混合溶媒)により精製し、下記式(11) 【化17】

15



の化合物を得た。

【0043】[3] 分析結果

式(11)の化合物の元素分析結果を下記する。

【0044】・元素分析値：($C_{25}H_{16}O$ として)

理論値：C(90.3)、H(4.9)(%)

実測値：C(90.3)、H(4.9)(%)

・ 1H -NMR：(測定機器；日立90MHz、測定溶媒； $CDCl_3$)

6.0ppm~8.5ppm付近(16H)

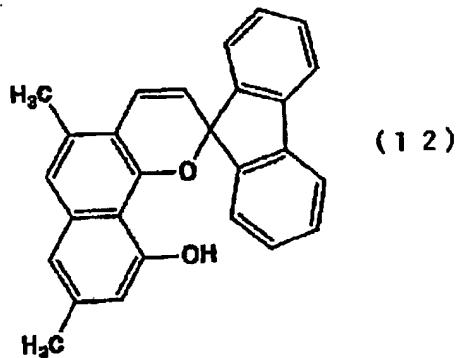
【4】応用例

式(11)の化合物(3重量部)、ポリブチルメタクリレート(27重量部)およびトルエン(70重量部)よりなる溶液をスライドガラス上に塗布したのち、100℃で2時間乾燥してトルエンを除去した。得られたフィルムに日光を照射したところ、黄色に着色した。該フィルムは室内光下に放置すると消色した。この変化は何度でも繰返すことが可能であった。

【0045】実施例3

【1】3', 6'-ジメチル-1', 8'-ジヒドロキシ-2'-アセトナフトン(7.0g)、9-フルオレノン(5.0g)およびピロリジン(8ml)をトルエン(150ml)に溶解した後、Dean-Stark法により水を除去しながら、3時間加熱還流した。反応後、ロータリーバキュームエバポレーターを用いて溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒；酢酸エチル/ヘキサン混合溶媒)を用いて精製し、下記式(12)

【化18】



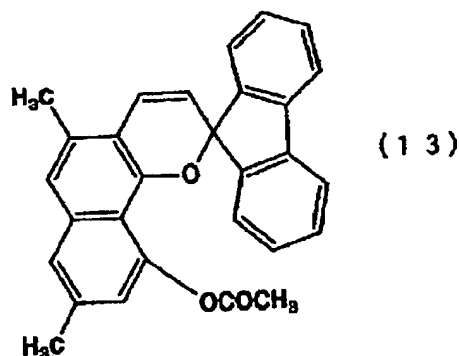
の化合物を得た。

【0046】[2] 式(12)の化合物(100mg)およびジエチルエーテル(50ml)よりなる溶液を氷冷し、攪拌しているところへ、ブチルリチウムの

16

(1.6mol/l)ヘキサン溶液(0.2ml)を加えた。次にアセチルクロリド(200mg)およびジエチルエーテル(30ml)よりなる溶液を20分間かけて滴下した。滴下終了後、氷冷下30分間攪拌を続け、さらに室温で30分間攪拌を行った。反応後、酢酸エチル(10ml)を加えた。さらに水(100ml)を加え、酢酸エチルで抽出を行った。抽出液に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水を行った後、濾過により硫酸ナトリウムを除いた。ロータリーバキュームエバポレーターを用いて溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒；酢酸エチル/ヘキサン混合溶媒)を用いて精製し、下記式(13)

【化19】



の化合物を得た。

【0047】[3] 応用例

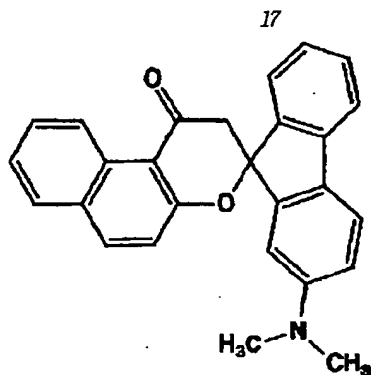
式(13)の化合物(3重量部)、ポリメチルメタクリレート(27重量部)およびトルエン(70重量部)よりなる溶液をスライドガラス上に塗布したのち、100℃で2時間乾燥してトルエンを除去した。該フィルム上にさらにポリビニルアルコール(10重量部)および水(90重量部)よりなる溶液を塗布し、100℃で2時間乾燥した。該多層フィルムに日光を照射したところ、黄色に着色した。該多層フィルムは室内光下に放置すると消色した。この変化は何度でも繰返すことが可能であった。

【0048】実施例4

【1】2'-ヒドロキシ-1'-アセトナフトン(7.0g)、2-ジエチルアミノ-9-フルオレノン(7.0g)およびピロリジン(8ml)をトルエン(150ml)に溶解した後、Dean-Stark法により水を除去しながら、3時間加熱還流した。反応後、ロータリーバキュームエバポレーターを用いて溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒；酢酸エチル/ヘキサン混合溶媒)により精製し、下記式(14)

【化20】

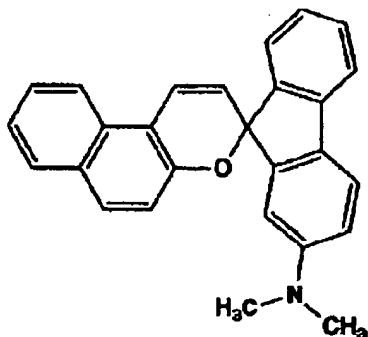
(10)



の化合物を得た。

【0049】[2] 式(14)の化合物(1.0g)を2-プロパノール(200ml)に溶解し、さらに水素化ほう素ナトリウム(1.0g)を加えて、6時間加熱還流した。放冷後、水(100ml)を加え、酢酸エチルで抽出を行った。抽出液に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水を行った後、濾過により硫酸ナトリウムを除いた。ロータリーバキュームエバポレーターを用いて濾液から溶媒を留去した。これに氷酢酸(100ml)を加え、2.5時間加熱還流を行った。ロータリーバキュームエバポレーターを用いて酢酸を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：酢酸エチル/ヘキサン混合溶媒)により精製し、下記式(15)

【化21】



の化合物を得た。

【0050】[3] 応用例

式(15)の化合物(3重量部)、ポリブチルメタクリレート(27重量部)およびトルエン(70重量部)よりなる溶液をスライドガラス上に塗布したのち、100℃で2時間乾燥してトルエンを除去しフィルムを作製した。該フィルムに-90℃において360nmの単色光(1.4mW/cm²)を5分間照射したところ着色した。該フィルムは可視光の照射により消色した。

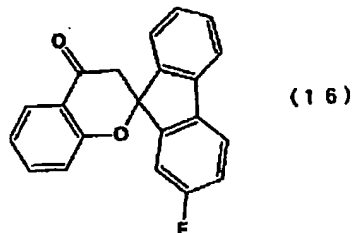
【0051】実施例5

[1] 2'-ヒドロキシアセトフェノン(7.0g)、2-フルオロ-9-フルオレノン(7.0g)およびピロリジン(8ml)をトルエン(150ml)に溶解した後、Dean-Stark法により水を除去し

18

ながら、3時間加熱還流した。反応後、ロータリーバキュームエバポレーターを用いてトルエンを留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：酢酸エチル/ヘキサン混合溶媒)により精製し、下記式(16)

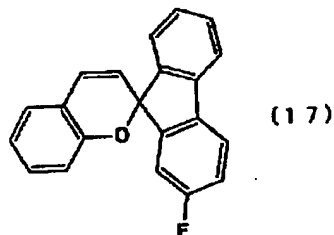
【化22】



の化合物を得た。

【0052】[2] 式(16)の化合物(1.0g)を2-プロパノール(200ml)に溶解し、さらに水素化ほう素ナトリウム(1.0g)を加えて、6時間加熱還流した。放冷後、水(100ml)を加え、酢酸エチルで抽出を行った。抽出液に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水を行った後、濾過により硫酸ナトリウムを除いた。ロータリーバキュームエバポレーターを用いて濾液から溶媒を留去した。これに氷酢酸(100ml)を加え、2.5時間加熱還流を行った。ロータリーバキュームエバポレーターを用いて酢酸を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：クロロホルム)により精製し、下記式(17)

【化23】



の化合物を得た。

【0053】[3] 応用例

式(17)の化合物(3重量部)、ポリブチルメタクリレート(27重量部)およびトルエン(70重量部)よりなる溶液をスライドガラス上に塗布したのち、100℃で2時間乾燥してトルエンを除去しフィルムを作製した。該フィルムに-90℃において360nmの単色光(1.4mW/cm²)を5分間照射したところ黄色に着色した。該フィルムは可視光の照射により消色した。

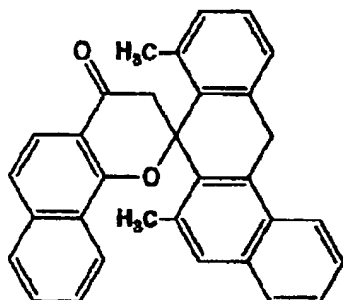
【0054】実施例6

[1] 1'-ヒドロキシ-2'-アセトナフトン(7.0g)、7,12-ジヒドロ-6,8-ジメチルベンズ[a]アントラセン-7-オン(7.0g)およびピロリジン(8ml)をトルエン(150ml)に溶解した後、Dean-Stark法により水を除去しながら、3時間加熱還流した。反応後、ロータリーバキュー

19

ームエバポレーターを用いて溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；酢酸エチル／ヘキサン混合溶媒）により精製し、下記式（18）

【化24】

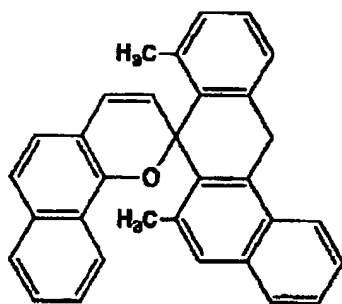


(18)

の化合物を得た。

【0055】[2] 式（18）の化合物（1.0g）を2-プロパノール（200ml）に溶解し、さらに水素化ほう素ナトリウム（1.0g）を加えて、6時間加熱還流した。放冷後、水（100ml）を加え、酢酸エチルで抽出を行った。抽出液に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水を行った後、濾過により硫酸ナトリウムを除いた。ロータリーバキュームエバポレーターを用いて濾液から溶媒を留去した。これに氷酢酸（100ml）を加え、2.5時間加熱還流を行った。ロータリーバキュームエバポレーターを用いて酢酸を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；酢酸エチル／ヘキサン混合溶媒）により精製し、下記式（19）

【化25】



(19)

の化合物を得た。

【0056】[3] 応用例

式（19）の化合物（3重量部）、ポリブチルメタクリレート（27重量部）およびトルエン（70重量部）よりなる溶液をスライドガラス上に塗布したのち、100℃で2時間乾燥してトルエンを除去した。得られたフィルムに日光を照射したところ、黄色に着色した。該フィルムは室内光下に放置すると消色した。この変化は何度でも繰返すことが可能であった。

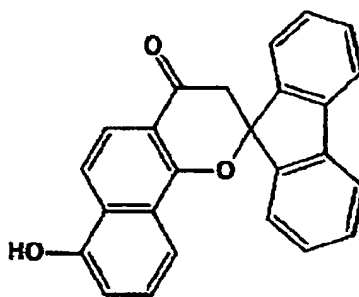
【0057】実施例7

[1] 実施例1- [1] で合成した1', 5'-ジヒドロキシ-2'-アセトナフトン（7.0g）、アント

20

ロン（7.0g）およびピロリジン（8ml）をトルエン（150ml）に溶解した後、Dean-Stark法により水を除去しながら、3時間加熱還流した。反応後、ロータリーバキュームエバポレーターを用いて溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；酢酸エチル／ヘキサン混合溶媒）を用いて精製し、下記式（20）

【化26】

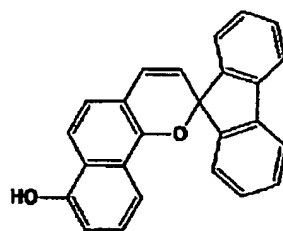


(20)

の化合物を得た。

【0058】[2] 式（20）の化合物（1.0g）を2-プロパノール（200ml）に溶解し、さらに水素化ほう素ナトリウム（1.0g）を加えて、6時間加熱還流した。放冷後、水（100ml）を加え、酢酸エチルで抽出を行った。抽出液に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水を行った後、濾過により硫酸ナトリウムを除いた。ロータリーバキュームエバポレーターを用いて濾液から溶媒を留去した。これに氷酢酸（100ml）を加え、2.5時間加熱還流を行った。ロータリーバキュームエバポレーターを用いて酢酸を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；酢酸エチル／ヘキサン混合溶媒）により精製し、下記式（21）

【化27】

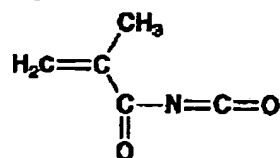


(21)

の化合物を得た。

【0059】[3] 式（21）の化合物（50mg）、ジラウリン酸ジ-n-ブチルすず（5mg）およびジエチルエーテル（50ml）よりなる溶液を氷冷し、攪拌しているところへ、下記式（22）

【化28】



(22)

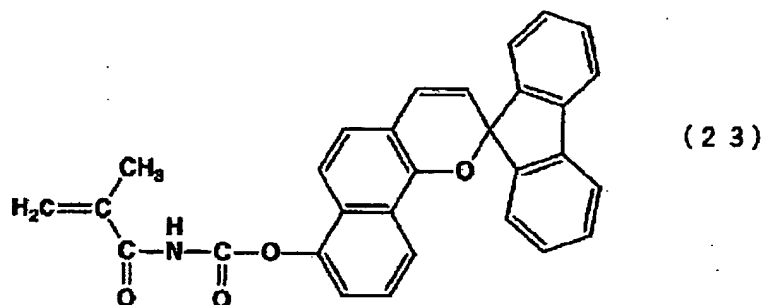
21

の化合物 (20 mg) およびジエチルエーテル (10 ml) よりなる溶液を 20 分間かけて滴下した。滴下終了後、氷冷下 30 分間撹拌を続け、次に室温で 30 分間撹拌を行い、さらに還流温度で 1 時間撹拌を行なった。ロータリーバキュームエバポレーターを用いて溶媒を留去*

22

*した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒; 酢酸エチル/ヘキサン混合溶媒) を用いて精製し、下記式 (23)

【化 29】



の化合物を得た。

【0060】[4] 応用例

式 (23) の化合物 (3 重量部)、ブチルメタクリレート (27 重量部)、アゾビスイソブチロニトリル (0.5 重量部) およびトルエン (70 重量部) をガラス製の
20 アンプルに入れ、凍結脱気により溶存酸素を除いた。アンプルを封管後、80℃に加熱して、7時間重合させてフォトリソミックポリマーの溶液を得た。このフォトリソミックポリマーの溶液をスライドガラス上に塗布したのち、100℃で2時間乾燥してトルエンを除去した。

該フィルム上にさらにポリビニルアルコール (10 重量部) および水 (90 重量部) よりなる溶液を塗布し、100℃で2時間乾燥した。該多層フィルムは日光を照射すると着色した。該多層フィルムは室内光下に放置すると消色した。この変化は何度でも繰返すことが可能であった。

【0061】

【発明の効果】低価格の原料から合成でき、その他の製造コストも低いために安価なクロメン系フォトリソミック材料を提供できた。